

L8 ANSWER 3 OF 3 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN

AN 133:282748 CA

ED Entered STN: 02 Nov 2000

TI Transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows

IN Hikosaka, Takaaki; Sakamoto, Shuji

PA Idemitsu Kosan Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 18 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM **B32B027-28**

ICS **B32B017-10**; C08G064-08; C08G071-02; C08L069-00

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

Section cross-reference(s): 35

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000280414	A2	20001010	JP 1999-86881	19990329
PRAI	JP 1999-86881		19990329		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000280414	ICM	<b>B32B027-28</b>
	ICS	<b>B32B017-10</b> ; C08G064-08; C08G071-02; C08L069-00

AB The laminates are composed of polycarbonate-polysiloxane-based polymer middle layers having Si-C bonding in the main chain and inorg. glass and/or polycarbonate layers. Thus, a copolymer of COCl<sub>2</sub>, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (I), and HO-1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SiMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH was sandwiched between a glass sheet and a I-based polycarbonate sheet and hot-pressed to give a laminate with yellowing index 5 after staying at 50° and relative humidity 80% under UV radiation for 3 mo.

ST polycarbonate polysiloxane glass laminate transparent window; phosgene hydroxyphenyl propane siloxane laminate; impact weather resistance polycarbonate polysiloxane laminate

IT Glass, uses

Polycarbonates, uses

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(laminate with polycarbonate-polysiloxane layer; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polysiloxanes, uses

Polysiloxanes, uses

Polysiloxanes, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(polycarbonate-polycarbosilane-, block; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polysiloxanes, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(polycarbonate-polycarbosilane-, graft; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polyurethanes, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

(polycarbonate-polycarbosilane-polysiloxane-, block; transparent

polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polysiloxanes, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbonate-polycarbosilane-polyurethane-, block; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbosilanes  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbonate-polysiloxane-, graft; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbosilanes  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbonate-polysiloxane-polyurethane-, block; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbosilanes  
 Polycarbosilanes  
 Polycarbosilanes  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbonate-siloxane-, block; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbosilanes  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbonate-siloxane-, graft; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbonates, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbosilane-polysiloxane-, graft; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbonates, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbosilane-polysiloxane-polyurethane-, block; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbonates, uses  
 Polycarbonates, uses  
 Polycarbonates, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbosilane-siloxane-, block; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Polycarbonates, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (polycarbosilane-siloxane-, graft; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Impact-resistant materials  
 Transparent materials  
 Windows

(transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT Laminated plastics, uses

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT 24936-68-3, uses 25037-45-0, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane-carbonic acid copolymer 25135-52-8, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane-carbonic acid copolymer, sru 26471-16-9, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane-carbonic acid copolymer 28902-22-9 129510-27-6, Carbonic acid-3,3,5-trimethyl-1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane copolymer, sru 138005-52-4 156147-41-0

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(laminate with polycarbonate-polysiloxane layer; transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

IT 75-44-5DP, Phosgen, polymer with biphenol, bis(hydroxyphenyl)phenylethane, and aminopropyldimethylsilyl-terminated siloxane 92-88-6DP, 4,4'-Biphenol, polymer with bis(hydroxyphenyl)phenylethane, phosgene, and aminopropyldimethylsilyl-terminated siloxane 1571-75-1DP, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, polymer with biphenol, phosgene, and aminopropyldimethylsilyl-terminated siloxane 156048-34-9DP, Dimethylsilanediol-diphenylsilanediol copolymer, aminopropyldimethylsilyl-terminated, polymer with bis(hydroxyphenyl)phenylethane, phosgene, and biphenol 170791-15-8P 299926-28-6P 299926-29-7P 299926-30-0DP, terminated with p-tert-butylphenol

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)

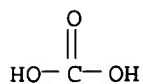
(transparent polycarbonate-polysiloxane laminates with good impact and weather resistance for automobile and building windows)

L2 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 RN 28902-22-9 REGISTRY  
 CN Carbonic acid, polymer with [1,1'-biphenyl]-4,4'-diol and  
 4,4'-(1-methylethylidene)bis[phenol] (9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN 4,4'-Biphenyldiol, polyester with carbonic acid and 4,4'-  
 isopropylidenediphenol (8CI)  
 CN Carbonic acid, polyester with 4,4'-biphenyldiol and 4,4'-  
 isopropylidenediphenol (8CI)  
 CN Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-, polymer with [1,1'-biphenyl]-4,4'-  
 diol and carbonic acid (9CI)  
 CN Phenol, 4,4'-isopropylidenedi-, polyester with 4,4'-biphenyldiol and  
 carbonic acid (8CI)  
 CN [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diol, polymer with carbonic acid and  
 4,4'-(1-methylethylidene)bis[phenol] (9CI)  
 OTHER NAMES:  
 CN 4,4'-Biphenyldiol-bisphenol A-carbonic acid copolymer  
 CN B 300  
 CN B 300 (polycarbonate)  
 CN Bisphenol A-4,4'-biphenol-carbonic acid copolymer  
 CN Bisphenol A-4,4'-biphenyldiol-carbonic acid copolymer  
 CN Bisphenol A-carbonic acid-4,4'-dihydroxybiphenyl copolymer  
 CN BP-PC  
 CN Makrolon DP 1-1848  
 MF (C15 H16 O2 . C12 H10 O2 . C H2 O3)x  
 CI PMS, COM  
 PCT Polycarbonate, Polycarbonate formed  
 LC STN Files: CA, CAPLUS, CHEMCATS, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, USPAT2,  
 USPATFULL  
 DT.CA Caplus document type: Conference; Journal; Patent  
 RL.P Roles from patents: PREP (Preparation); PRP (Properties); USES (Uses)  
 RLD.P Roles for non-specific derivatives from patents: PREP (Preparation);  
 USES (Uses)  
 RL.NP Roles from non-patents: PRP (Properties); USES (Uses)

CM 1

CRN 463-79-6

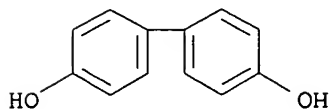
CMF C H2 O3



CM 2

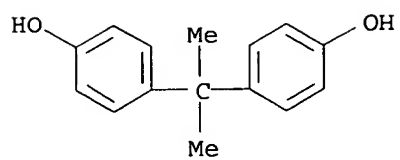
CRN 92-88-6

CMF C12 H10 O2



CM 3

CRN 80-05-7  
CMF C15 H16 O2



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-280414

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/28  
B32B 17/10  
C08G 64/08  
C08G 71/02  
C08L 69/00

(21)Application number : 11-086881

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1999

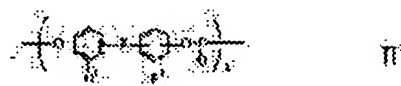
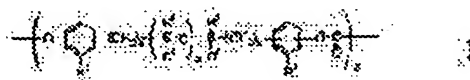
(72)Inventor : HIKOSAKA TAKAAKI  
SAKAMOTO HIDEJI

(54) LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure that a laminate has high transparency and high impact resistance and is free from the deleterious change of its quality due to an exposure to environments for a long time by forming the laminate of a polycarbonate siloxane copolymer layer containing a siloxane unit in the main chain of a polymer through a silicon-carbon bond.

SOLUTION: The laminate is formed of a polycarbonate siloxane copolymer having a repeating unit of formulae I, II in the main chain of a polymer. In the formulae, R1 is hydrogen and a halogen atom; R2, R3, R4 are each a hydrogen atom; R1-R4 are a 1-6C substituted/non-substituted alkyl group, alkenyl group, alkynyl group (R1 only) and alkyloxy group, and a 6-12C substituted/non-substituted aryl group; X is a single bond, -CR3R4-, a 5-11C substituted/non-substituted cycloalkylidene group and a 2-12C substituted/non-substituted  $\alpha$ ,  $\omega$ alkylene group and the like; a, b are an integer of 1-6, 0-200, and s, t are the molar fraction of a repeating unit and  $[s/(s+t)] = 0.0001-0.5$ .



## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

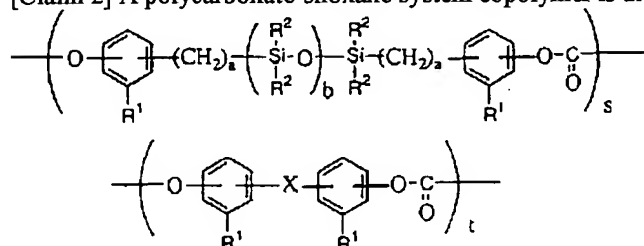
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

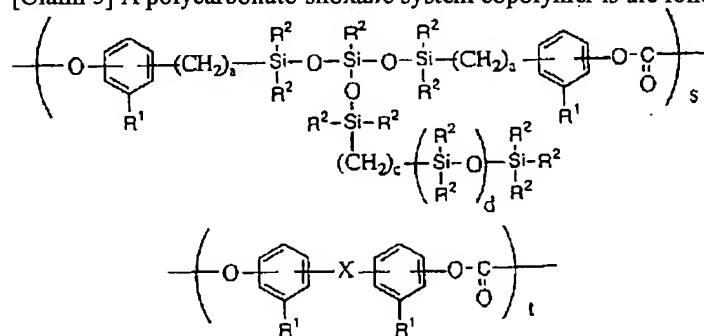
[Claim 1] The layered product which has at least the polycarbonate-siloxane system copolymer layer which contains a siloxane unit through a silicon-carbon to carbon bond in a principal chain.

[Claim 2] A polycarbonate-siloxane system copolymer is the following general formula [1] and [2], and [Formula 1].



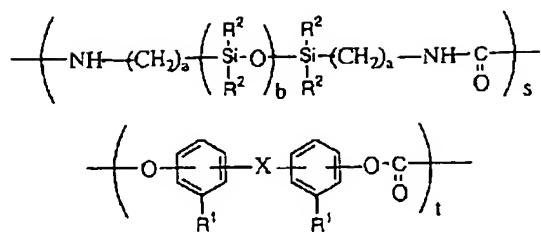
R1 among [a formula [1] and [2] The alkyl group which is not permuted [ the permutation of a hydrogen atom, a halogen atom, and carbon numbers 1-6, or ], The alkynyl group which is not permuted [ the permutation of the alkenyl radical which is not permuted / the permutation of carbon numbers 1-6, or /, and carbon numbers 1-6, or ], the alkyloxy radical which is not permuted [ the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 6-12, or /, or carbon numbers 1-6, or ] -- it is -- R2 The alkenyl radical which is not permuted [ the permutation of the alkyl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 1-6, or /, and carbon numbers 1-6, or ], It is the alkyloxy radical which is not permuted [ the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 6-12, or /, or carbon numbers 1-6, or ]. Moreover, X Single bond, -O-, -S-, -SO-, -SO2-, -CO-, and -CR three R4 - (however, R3 R4) The alkenyl radical which is not permuted [ the permutation of the alkyl group which is not permuted / the permutation of a hydrogen atom and carbon numbers 1-6, or /, and carbon numbers 1-6, or ], It is the alkyloxy radical which is not permuted [ the permutation of the aryl group which is not permuted / the permutation of carbon numbers 6-12, or /, or carbon numbers 1-6, or ]. alpha which is not permuted [ the permutation of the cyclo alkylidene radical which is not permuted / the permutation of carbon numbers 5-11, or /, and carbon numbers 2-12, or ], It is the arylen radical which is not permuted [ the permutation of the PIRAJIRIDEN radical which is not permuted / an omega-alkylene group, 9, and 9-full ORENIRIDEN radical, 1, 8-menthonaphtene diyl radical, 2, 8-menthonaphtene diyl radical, a permutation, or / or carbon numbers 6-24, or ]. And a is the integer of 1-6, b is the integer of 0-200, and s and t show the mole fraction of each repeating unit, and satisfy the relation of [s/(second+t)] = 0.0001-0.5. ] The layered product according to claim 1 which is a copolymer which comes out and has the repeating unit expressed.

[Claim 3] A polycarbonate-siloxane system copolymer is the following general formula [3] and [4], and [Formula 2].



R1, R2, and X, a, b, s and t have R1 in the above-mentioned general formula [1] and [2], R2, and the same semantics as X, a, b, s, and t among [a formula [3] and [4]. Moreover, it is the layered product according to claim 1 which is a copolymer which has the repeating unit which c is the integer of 1-6 and is expressed with] whose d is the integer of 0-200.

[Claim 4] A polycarbonate-siloxane system copolymer is the following general formula [5] and [6], and [Formula 3].



The inside of [a formula [5] and [6], R1, R2, and X, a, b, s and t are a layered product according to claim 1 which is a copolymer which has the repeating unit expressed with the above-mentioned general formula [1] and [having R1 in 2], R2, and the same semantics as X, a, b, s, and t].

[Claim 5] The layered product which has a polycarbonate-siloxane system copolymer layer according to claim 1 to 4, and an inorganic glass layer and/or a polycarbonate resin layer at least.

[Claim 6] The layered product which makes the middle class a polycarbonate-siloxane system copolymer layer according to claim 1 to 4, and has an inorganic glass layer and/or a polycarbonate resin layer.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-280414

(P2000-280414A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	メモード (参考)
B 3 2 B 27/28		B 3 2 B 27/28	4 F 1 0 0
17/10		17/10	4 J 0 0 2
C 0 8 G 64/08		C 0 8 G 64/08	4 J 0 2 9
71/02		71/02	4 J 0 3 4
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-86881

(22) 出願日 平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 彦坂 高明

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 坂元 秀治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【要約】

【課題】 高い透明性と耐衝撃性を兼ね備え、かつ長期間の環境暴露によっても劣化することのない耐候性を有する積層体を提供する。

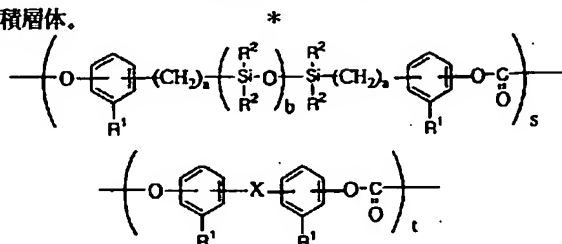
【解決手段】 重合体主鎖中に珪素-炭素結合を介してシロキサン構造単位を含有するポリカーボネート-シロキサン共重合体の層を少なくとも有してなる積層体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖中に珪素-炭素結合を介してシロキサン単位を含むポリカーボネート-シロキサン系共重合体層を少なくとも有する積層体。

\*【請求項2】 ポリカーボネート-シロキサン系共重合体が、下記一般式〔1〕および〔2〕、

【化1】

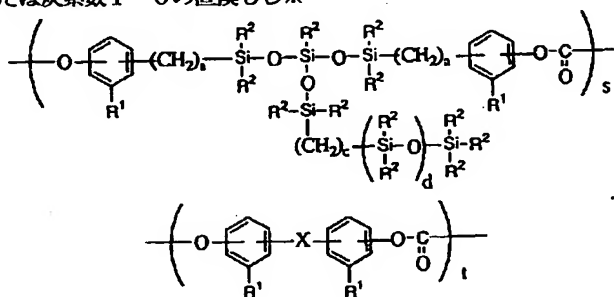


〔式〔1〕〔2〕中、 $\text{R}^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキニル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基または炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキルオキシ基であり、 $\text{R}^2$  は、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基または炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキルオキシ基であり、また、Xは、単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-（ただし、 $\text{R}^3$   $\text{R}^4$  は、水素原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基または炭素数1～6の置換もし※

※は無置換のアルキルオキシ基である）、炭素数5～11の置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基、炭素数2～12の置換もしくは無置換の $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレン基、9,9-フルオレニリデン基、1,8-メンタンジイル基、2,8-メンタンジイル基、置換もしくは無置換のピラジリデン基または炭素数6～24の置換もしくは無置換のアリーレン基である。そして、aは1～6の整数、bは0～200の整数であり、sおよびtは、各繰返し単位のモル分率を示し、 $[s/(s+t)] = 0.0001 \sim 0.5$ の関係を満足する。〕で表される繰返し単位を有する共重合体である請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 ポリカーボネート-シロキサン系共重合体が、下記一般式〔3〕および〔4〕、

【化2】

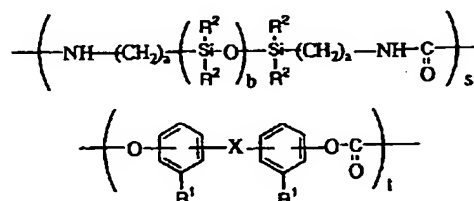


〔式〔3〕〔4〕中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、X、a、b、s、tは、上記一般式〔1〕、〔2〕における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、X、a、b、s、tと同一の意味を有する。また、cは、1～6の整数であり、dは、0～200の整数である〕で表される繰返し単位を有する共重合体である請求項1に記載の積層体。

【請求項4】 ポリカーボネート-シロキサン系共重合体が、下記一般式〔5〕および〔6〕、

【化3】

★



〔式〔5〕〔6〕中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、X、a、b、s、tは、上記一般式〔1〕、〔2〕における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、X、a、b、s、tと同一の意味を有する〕で表される繰返し単位を有する共重合体である請求項1に記載の積層体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネート-シロキサン系共重合体層と、無機ガラス層および/またはポリカーボネート樹脂層を少なくとも有

する積層体。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネート-シロキサン系共重合体層を中間層とし、無機ガラス層および/またはポリカーボネート樹脂層を有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも、ポリカーボネート-シロキサン系共重合体層を有する積層体に関する。さらに詳しくは、耐候性と透明性および耐衝撃性に優れ、自動車や構築物の窓ガラスや機械設備にお

ける覗き窓の透光板などに適した積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車のウィンドーガラスや機械設備における覗き窓の透光板などの基材として、2枚のガラス板の間にポリビニルブチラールやポリウレタンなどの接着剤からなる中間層を挟むことにより耐衝撃性を高めた合わせガラスが用いられてきた。また、このような合わせガラスよりもさらに耐衝撃性を高めるため、透明性と耐衝撃性に優れたポリカーボネート樹脂板と、ガラス板をポリビニルブチラールやポリウレタンなどの接着剤からなる中間層を介して積層してなる透明性と耐衝撃性を兼ね備えた透明基材が知られている。

【0003】 このような構成を有する積層体は、透明性や耐衝撃性さらには層間剥離強度などにおいて優れた性能を有しているのであるが、長期使用している間に、中間層に用いられているポリビニルブチラールやポリウレタンなどの接着剤に含有される可塑剤がポリカーボネート樹脂層に移行して、このポリカーボネート樹脂層が白化し、透明性の低下を招くという難点がある。

【0004】 そこで、このようなポリカーボネート樹脂層とガラス層を含む積層体であって、しかも中間層として可塑剤を含有しないポリシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体の層を有する積層体が提案(特開昭50-69182号公報、特開平8-252897号公報)されている。このような構成からなる積層体においては、可塑剤のポリカーボネート樹脂層への移行による\*

\*透明性の低下を抑制することはできるのであるが、ここで用いられているポリシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体は、その共重合体鎖を構成するポリシロキサンプロック単位が、加水分解性の結合様式である「珪素-酸素-炭素」を介して、ポリマー主鎖と結合している。そのため、この結合部位が大気中の水分により加水分解を受けて劣化し、黄色に変色したり、その機械的強度の著しい低下を招くという問題がある。

【0005】 このようなことから、ポリカーボネート樹脂層やガラス層などの複数の層からなり、透明性と耐衝撃性を兼ね備えとともに、長期間の環境暴露によっても劣化することのない耐候性を有する積層体の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の事情に基づいてなされてものであり、高い透明性と耐衝撃性を兼ね備えとともに、長期間の環境暴露によっても劣化することのない耐候性を有する積層体を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、重合体主鎖に珪素-炭素結合を介してシロキサン単位を含有するポリカーボネート-シロキサン系共重合体層を、少なくとも有する積層体が、高い透明性と耐衝撃性を備え、かつ長期間の環境暴露に耐え得る優れた耐候性を有することを見出し、これら知見に基づいて本発明をするに至った。

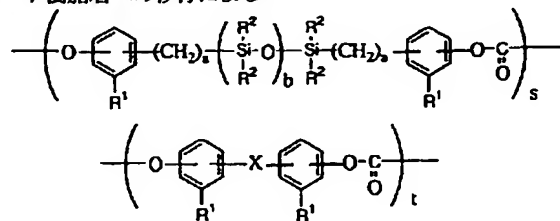
【0008】 すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 主鎖中に珪素-炭素結合を介してシロキサン単位を含有するポリカーボネート-シロキサン系共重合体層を少なくとも有する積層体。

(2) ポリカーボネート-シロキサン系共重合体が、下記一般式〔1〕および〔2〕、

【0009】

【化1】



【0010】 〔式〔1〕〔2〕中、R<sup>1</sup> は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキニル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基または炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル※50

※オキシ基であり、R<sup>2</sup> は、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基または炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキルオキシ基であり、また、Xは、単結合、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-C

R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> - (ただし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は、水素原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルケニル基、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基または炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキルオキシ基である)、炭素数5～11の置換もしくは無置換のシクロアルキル基、炭素数2～12の置換もしくは無置換の $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレン基、9、9-フルオレニリデン基、1、8-メンタンジイル基、2、8-メンタンジイル基、置換もしくは無置換のピラジリデン基または炭素数6～24 \* 10

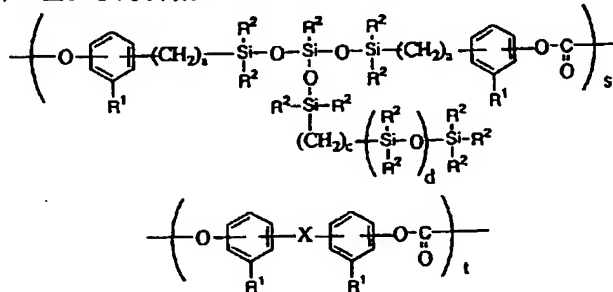
\*の置換もしくは無置換のアリーレン基である。そして、aは1～6の整数、bは0～200の整数であり、sおよびtは、各繰返し単位のリモ分率を示し、 $[s/(s+t)] = 0.0001 \sim 0.5$ の関係を満足する。)で表される繰返し単位を有する共重合体である前記

(1)に記載の積層体。

(3)ポリカーボネート-シロキサン系共重合体が、下記一般式〔3〕および〔4〕、

【0011】

【化5】

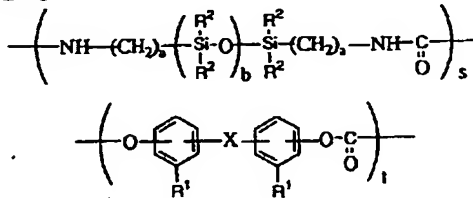


【0012】〔式〔3〕〔4〕中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、a、b、s、tは、上記一般式〔1〕、〔2〕におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、a、b、s、tと同一の意味を有する。また、cは、1～6の整数であり、dは、0～200の整数である)で表される繰返し単位を有する共重合体である前記(1)に記載の積層体。

(4)ポリカーボネート-シロキサン系共重合体が、下記一般式〔5〕および〔6〕、

【0013】

【化6】



【0014】〔式〔5〕〔6〕中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、a、b、s、tは、上記一般式〔1〕、〔2〕におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、a、b、s、tと同一の意味を有する)で表される繰返し単位を有する共重合体である前記(1)に記載の積層体。

(5)前記(1)～(4)のいずれかに記載のポリカーボネート-シロキサン系共重合体層と、無機ガラス層および/またはポリカーボネート樹脂層を少なくとも有する積層体。

(6)前記(1)～(4)のいずれかに記載のポリカーボネート-シロキサン系共重合体層を中間層とし、無機ガラス層および/またはポリカーボネート樹脂層を有する積層体。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、重合体主鎖中に珪素-※50

20※炭素結合を介してシロキサン単位を含有するポリカーボネート-シロキサン系共重合体の層を、少なくとも1つの層として有する積層体である。そして、ここで用いるポリカーボネート-シロキサン系共重合体は、その主鎖の形態が直鎖状であっても環状であってもよく、さらに、このものの製造時に末端停止剤や分岐剤を加えて、特殊な末端構造や分岐構造が導入されているものであってもよい。

【0016】このポリカーボネート-シロキサン系共重合体は、その主鎖の化学構造において、この主鎖に含まれるシロキサン単位が、珪素-炭素結合を介して主鎖に結合することによって構成されている。さらに具体的には、このポリカーボネート-シロキサン系共重合体としては、例えば、前記一般式〔1〕および〔2〕、または前記一般式〔3〕および〔4〕、もしくは前記一般式〔5〕および〔6〕で表される繰返し単位からなるもの、あるいは、これら各2つの繰返し単位とさらに他のカーボネート結合を有する繰返し単位からなるポリカーボネート-シロキサン系共重合体を好適に用いることができる。

40 【0017】そして、これら一般式〔1〕～〔6〕においてR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が表わすハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられ、炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ

基、2-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられ、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、トリルオキシ基、スチリルオキシ基、ナフチルオキシ基、ビフェニルオキシ基などが挙げられる。

【0018】また、これら一般式においてXが表わす炭素数5~11の置換もしくは無置換のシクロアルキリデン基としては、1, 1-シクロペンチリデン基、1, 1-シクロヘキシリデン基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシリデン基などが挙げられ、炭素数2~12の置換もしくは無置換の $\alpha$ 、 $\omega$ -アルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基などが挙げられる。

【0019】さらに、これら一般式〔1〕と〔2〕、同〔3〕と〔4〕および同〔5〕と〔6〕で表される繰返し単位からなるポリカーボネート-シロキサン系共重合体においては、これら2つの繰返し単位における前者のモル比、すなわち、これら式中の $[s/(s+t)]$ で表されるモル比が、0.0001~0.5であるものが好適に用いられる。このモル比が0.0001未満であるものでは、このポリカーボネート-シロキサン系共重合体層と積層するガラス板や合成樹脂板との間の接着性の低下を招くようになる。また、このモル比が0.5を超えるものでは、そのポリカーボネート-シロキサン系共重合体自体の機械的強度に劣り、またこれを用いて形成した層のガラス板や合成樹脂板との間の接着強度も低いことから、上記の数値範囲のモル比を有するものを用いるのである。そして、これら一般式〔1〕、〔3〕、〔5〕の各繰返し単位のモル比は、いずれも0.001~0.3であるものがより好ましい。

【0020】また、本発明で用いるポリカーボネート-シロキサン系共重合体は、上記のポリカーボネート構造単位の他、上記繰返し単位とは異なる化学構造のポリカーボネート構造や、ポリエステル構造、ポリウレタン構造、ポリエーテル構造、ポリオレフィン構造、ポリアミド構造、ポリスルホン構造、ポリスチレン構造、エポキシ樹脂構造、ポリシロキサン構造などの構造単位を、本発明の目的達成を阻害しない範囲で含有するものであってもよい。

【0021】そして、本発明で用いるポリカーボネート-シロキサン系共重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/デシリットルの溶液の20℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/C]$ が、0.1~10.0デシリットル/gの範囲内であるものが好適に用いられる。ここで、ポリカーボネート-シロキサン系共重合体の還元粘度が0.1デシリットル/g未満であると、機械的強度が小さく、またこの還元粘度が10.0デシリットル/

gを超えるものでは、熔融粘度、溶液粘度のいずれも高くなり、成形加工性が低下するからである。

【0022】つぎに、このような繰返し単位を有するポリカーボネート樹脂を製造する方法については、例えば、炭酸エステル形成性化合物としてホスゲンなどを用い、適当な酸結合剤の存在下に、二価フェノールとシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物とを反応させる方法、あるいは、炭酸エステル形成性化合物としてビスアリールカーボネートを用いてエステル交換法により製造する方法などを採用すればよい。ここで用いる二価フェノールは、1種単独でも2種以上を併用してもよく、またシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物についても1種単独でも2種以上を併用してもよい。これら反応は、必要に応じて末端停止剤および/または分岐剤の存在下で行われる。

【0023】上記二価フェノールとしては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフェニル、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルなどの4, 4'-ジヒドロキシビフェニル類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシフェニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)-1-フェニルエタン、2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1-フェニル-1, 1-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタ

10

30

40

50

11

レン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類；レゾルシン、ヒドロキノン、カテコールなどのジヒドロキシベンゼン類；1, 1, 8, 8-テトラヒドロ-1, 8-ジヒドロキシパーフルオロオクタン、1, 1, 6, 6-テトラヒドロ-1, 6-ジヒドロキシパーフルオロヘキサンなどのジヒドロパーフルオロアルカン類などが挙げられる。

【0024】これら各種の二価フェノール類の中でも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、レゾルシン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンなどが好ましく、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0025】また、前記ポリカーボネート-シロキサン共重合体の製造原料であるシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物としては、例えば、下記の化合物が好適に用いられる。

【0026】

【化7】

10

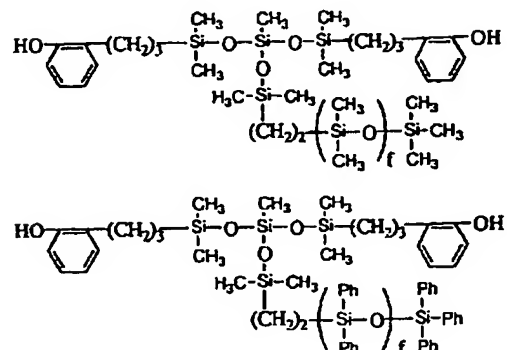
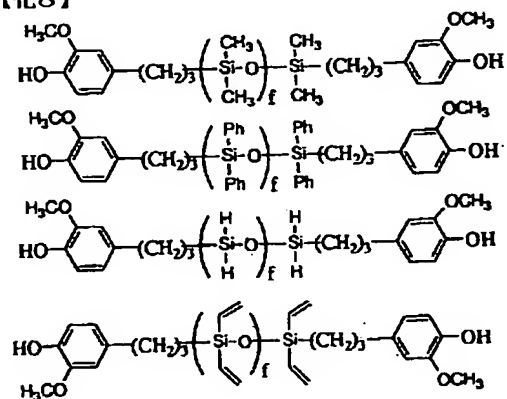
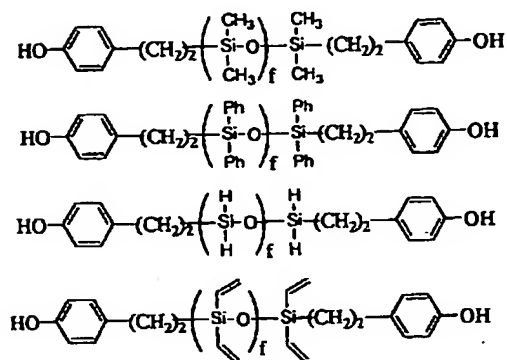
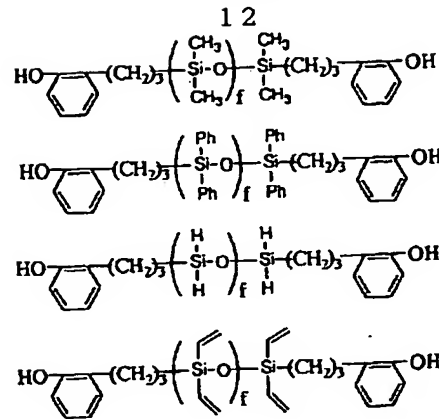
20

【0027】

【化8】

40

50



(8)

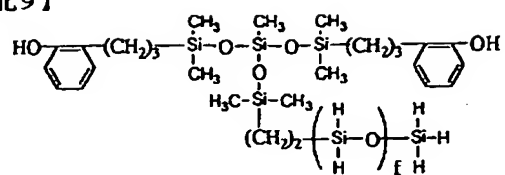
特開2000-280414

14

13

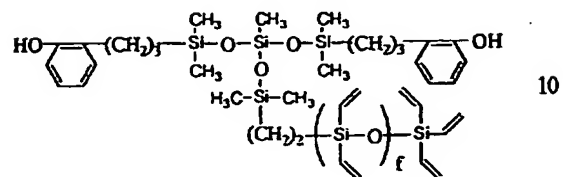
【0028】

【化9】

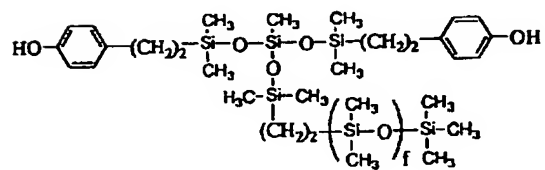


【0029】

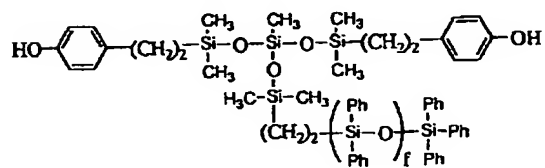
【化10】



10



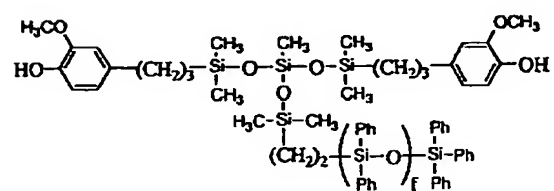
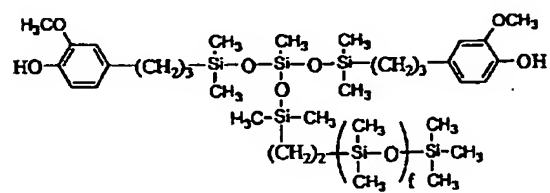
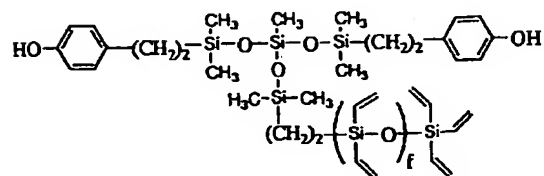
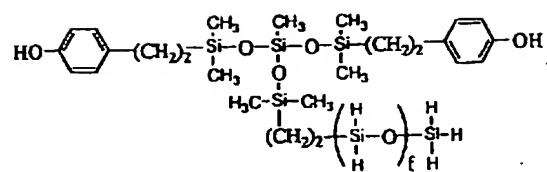
20





15

16

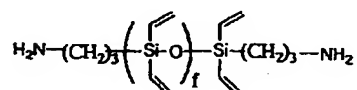
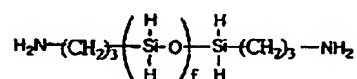
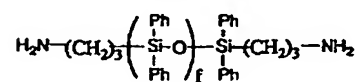
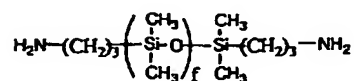
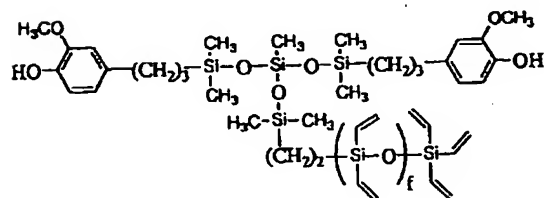
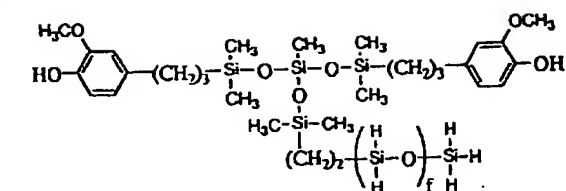


[0030]

\* \* 【化11】

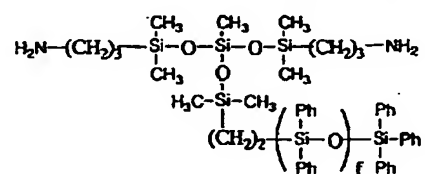
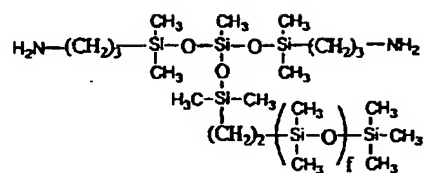
17

18

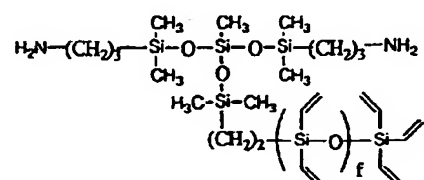
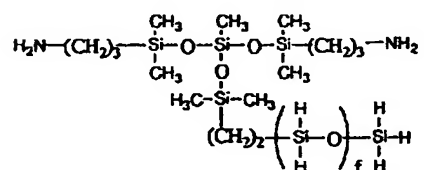


【0031】

【化12】

\*  
\* 30

40



【0032】〔上記式中のfは、1~400の整数である。〕つぎに、前記末端停止剤としては、一価のカルボン酸とその誘導体や、一価のフェノールを用いることができる。例えば、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-パーフルオロニルフェノール、p-(パーフルオロニルフェニル)フェノール、p-(パーフルオロキシフェニル)フェノール、p-tert-パーフルオロブチルフェノール、1-(p-ヒドロキシベンジル)パーフルオロデカン、p-[2-(1H, 1H-パーフルオロトリデシルオキシ)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]フェノール、3, 5-ビス(パーフルオロヘキシルオキシカルボニル)フェノール、p-ヒドロキシ安息香酸パーフルオロデシル、p-(1H, 1H-パーフルオロオクチルオキシ)フェノール、2H, 2H, 9H-パーフルオロノナン酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-アロパノールなどが好適に用いられる。これら末端停止剤の添加割合は、共重合組成比として、0.05~30モル%、さらに好ましくは1~10モル%であり、この割合が30モル%を超えると機械的強度の低下を招くことがあり、0.05モル%未満であると成形性の低下を招くことがある。

【0033】また、分岐剤の具体例としては、フロログリシン、ピロガロール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、2, 4-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス[4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]アロパン、2, 4-ビス[2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェノール、2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)アロパン、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス[4-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]フェノキシメタン、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、シアマル酸、3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドール、3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール、5-クロロイサチン、5, 7-ジクロロイサチン、5-ブプロモイサチンなどが挙げられる。

【0034】これら分岐剤の添加量は、共重合組成比で30モル%以下、好ましくは5モル%以下であり、これが30モル%を超えると成形性の低下を招くことがあ

る。炭酸エステル形成性化合物としては、ホスゲンなどの各種ジハロゲン化カルボニルや、クロロホルムなどのハロホルム、炭酸エステル化合物などを用い、酸結合剤の存在下に重縮合を行う反応は、通常、溶媒中で行う。ホスゲンなどのガス状の炭酸エステル形成性化合物を使用する場合、これを反応系に吹き込む方法が好適に採用できる。この炭酸エステル形成性化合物の使用割合は、反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜調整すればよい。

10 【0035】酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、ビリジンなどの有機塩基、あるいはこれらの混合物を用いることができる。この酸結合剤の使用割合も反応の化学量論比(当量)を考慮して適宜調整すればよい。具体的には、原料の二価フェノールの水酸基1モル当たり、1当量もしくはそれより過剰量、好ましくは1~5当量の酸結合剤を使用すればよい。

20 【0036】ここで用いる溶媒としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、塩化メチレン、クロロホルム、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、アセトフェノンなどが好適なものとして挙げられる。これら溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、互いに混ざり合わない2種の溶媒を用いて界面重縮合反応を行ってもよい。

30 【0037】また、前記触媒としては、トリメチルアミンや、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ビリジン、ジメチルアニリンなどの三級アミン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイドなどの四級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムプロマイドなどの四級ホスホニウム塩などが好適である。

40 【0038】さらに、所望により、この反応系に亜硫酸ナトリウムやヒドロサルファイドなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。つぎに、前記重縮合反応を行う際の反応条件については、反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは5~40℃であり、反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでもよいが、通常は常圧もしくは反応系の自圧程度の加圧下に行うことができる。反応時間については、反応温度により左右されるが、0.5時間~10時間、好ましくは1時間~2時間程度である。

## 21

【0039】ポリカーボネート樹脂の分子量の調節をするには、例えば前記反応条件の選択、前記末端停止剤や分岐剤の使用量の増減などにより行うことができる。また、場合によっては、得られた重合体に適宜物理的処理（混合、分画など）および／または化学的処理（ポリマー反応、部分分解処理など）を施して所望の分子量範囲のものを得るようにしてもよい。

【0040】このポリカーボネート樹脂の製造法は、様々な態様で実施可能であり、例えば前記二価フェノールおよび／またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物とホスゲンなどを反応させて、ポリカーボネートオリゴマーを製造し、ついでこのポリカーボネートオリゴマーに、上記二価フェノールおよび／またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物を、前記溶媒および酸結合剤のアルカリ水溶液の混合液の存在下に反応させる方法を採用してもよい。また、前記二価フェノールおよび／またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物とホスゲンを、前記溶媒とアルカリ水溶液との混合液中で反応させる方法を採用してもよい。通常は、前者の、予めポリカーボネートオリゴマーを製造する

方法が効率的であることから好ましい。

【0041】ポリカーボネートオリゴマーを製造するには、まず、アルカリ水溶液に二価フェノールおよび／またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物（必要に応じて分岐剤を含めて）を溶解し、二価フェノールのアルカリ水溶液を調製する。ついで、このアルカリ水溶液と塩化メチレンなどの有機溶媒との混合液に、ホスゲンを導入して反応させ、二価フェノールおよび／またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物のポリカーボネートオリゴマーを合成する。ついで、反応溶液を水相と有機相とに分離し、ポリカーボネートオリゴマーを含む有機相を得る。この際、アルカリ水溶液のアルカリ濃度は、0.1～10重量%の範囲が好ましく、また有機相と水相との容積比は、10:1～1:10、好ましくは5:1～1:5の範囲である。反応温度は、冷却下に通常0～70℃、好ましくは5～65℃であり、反応時間は15分間～4時間、好ましくは30分間～3時間程度である。このようにして得られるポリカーボネートオリゴマーの平均分子量は2000以下、重合度は、通常20以下、好ましくは2～10量体のもの

である。

【0042】このようにして得られるポリカーボネートオリゴマーを含む有機相に、前記二価フェノールおよび／またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物を加えて反応させる。反応温度は、通常10～50℃、好ましくは20～40℃であり、反応時間は、通常30分間～2時間程度である。この反応にあたって、二価フェノールおよび／またはシロキサン構造単位を有するジヒドロキシ化合物は有機溶媒溶液および／またはアルカリ水溶液として添加するのが望ましい。その添加順

## 22

序については、特に制限はない。なお、触媒、末端停止剤および分岐剤などは、上記の製造法において、必要に応じて、ポリカーボネートオリゴマーの製造時、その後の高分子量化の反応時のいずれか、またはその両方において添加して用いることができる。

【0043】つぎに、このようにして得られたポリカーボネートシロキサン系共重合体を用いて成形した層を有する積層体としては、上記ポリカーボネートシロキサン系共重合体層のほか、ガラス層や、透明性と耐衝撃性を兼ね備えた合成樹脂層が好適に用いられる。ガラスとしては、一般の無機ガラスでもよいし、強化ガラスであってもよい。また、合成樹脂層としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、ABS樹脂、ポリアセタール樹脂、トリオキサンとエチレンオキサイドからのアセタール共重合樹脂、アクリル樹脂、ゴム変性アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアリールエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂などが好適に用いられる。そして、これら合成樹脂層は、積層体の用途により要求される特性、例えば耐熱性や透明性、耐衝撃性が個別に要求される場合やこれら性質の2つ以上をとともに満足することが要求される場合などの各種要求特性に見合った樹脂を選択使用すればよい。

【0044】そして、本発明の積層体の層構成については、2枚の無機ガラス層の間に上記ポリカーボネートシロキサン系共重合体からなる中間層を持つもの、無機ガラス層と上記合成樹脂層との間に上記中間層を持つもの、無機ガラス層の上に上記ポリカーボネートシロキサン系共重合体層を持つもの、無機ガラス層／中間層／合成樹脂層／中間層／無機ガラス層の5層からなるものなど様々な形態に構成することができる。

【0045】また、この積層体を構成する層の厚みは、積層体の用途やそこでの要求特性によって異なるので一律に定めることはできないが、一般的な用途では、ガラス層の厚みを1～5mm、合成樹脂層の厚みを1～20mmとし、中間層の厚みを0.1～2.0mmとしてあるものが好適である。一般的にはこのような構成とするが、例えば自動車のウィンドーガラスのように、格別に高い安全性が要求される場合には、ガラス層として強化ガラスを用い、合成樹脂層として耐衝撃性の高いポリカーボネート樹脂を用いるとともに、ポリカーボネート樹脂層の厚みを強化ガラス層の厚みに対して相対的に高めて耐貫通性の向上をはかると同時に、中間層の厚みを大きくして、衝撃によるガラス層や合成樹脂層の破砕片が飛散するのを防止できるようにするのがよい。この場合、ポリカーボネート樹脂層の厚みは、8mm以上と

し、中間層の厚みは0.2mm以上とするのがよい。

【0046】また、本発明の積層体に用いる中間層および合成樹脂層には、必要に応じて各種の添加剤を加えてもよい。このような添加剤としては、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などがある。熱安定剤としては、例えばステアリン酸カルシウム、ジアルカノール、脂肪族第三級アミンなどが好適に用いられる。また、酸化防止剤としては、トールチルヒドロキシトルエン、チバガイギー社製の「イルガノックス1010」などが好適に用いられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系やヒンダードアミン系の紫外線吸収剤が好ましい。ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤としては、例えばチバガイギー社製の「チヌビンP」、「チヌビン320」、「チヌビン326」、「チヌビン328」などがあり、ヒンダードアミン系の紫外線吸収剤としては、例えばアデカアークス社製の「LA-57」などが好適に用いられる。

【0047】つぎに、本発明の積層体を製造する方法は、従来公知の任意の成形方法を採用することができる。すなわち、前記ポリカーボネート-シロキサン系共重合体を押出機で溶融混練してシート状に押出す方法や、ロールを用いて溶融混練してシート状に成形する方法などによって得られる薄膜を、無機ガラス板の間に挟み、あるいはこの無機ガラス板とポリカーボネート樹脂シートなどとの間に挟み込んでサンドイッチ状に構成したのち、加熱加圧することにより製造することができる。さらに好ましくは、20torr以下の減圧下で脱気し、加熱して各層間の接着を行うことによって、積層体を得ることができる。

【0048】この積層成形に際して、さらにその層間接着強度を高めるために、ガラス板または合成樹脂シートの表面をプライマー処理をしておいてもよい。ここで用いるのに適したプライマーとしては、ビニルアルコキシシラン、アミノアルキルアルコキシシラン、アルコキシシラン、シリルパーオキシド、アミノアルコキシシランなどである。

【0049】このようにして得られる積層体は、高い透明性と耐衝撃性を備え、かつ長期間の環境暴露に耐え得る優れた耐候性を有することから、例えば自動車などの車輦におけるウィンドーガラスや、建築物あるいは構築物における窓、機械類の内部監視用の覗き窓など様々な分野に使用することができる。

#### 【0050】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【実施例1】

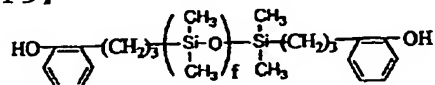
(1) ポリカーボネート-シロキサン共重合体の製造  
2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン74gを、6重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液550ミリリットルに溶解した溶液に、塩化メチレン250ミリ

リットルを加えて攪拌しながら、冷却下、該溶液にホスゲンガスを950ミリリットル/分の割合で15分間吹き込んだ。ついで、この反応液を静置して有機層を分離し、重合度が2~4であり、分子末端がクロロホーマート基であるポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。

【0051】このポリカーボネートオリゴマーの塩化メチレン溶液200ミリリットルに、塩化メチレンを加えて全量を450ミリリットルとした後、これに、下記式

【0052】

【化13】



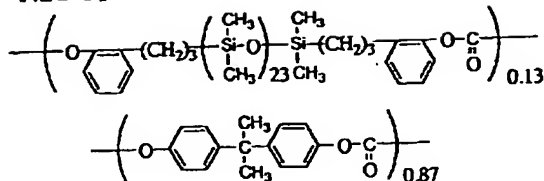
【0053】〔式中、fは23である。〕で表されるシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物80g、および2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン6.0gを、8重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液150ミリリットルと混合し、さらに、分子量調節剤としてp-tert-ブチルフェノール3.5gを加え、混合液を激しく攪拌しながら、触媒として7重量%濃度のトリエチルアミン水溶液を2ミリリットル加え、28℃において、攪拌下に1.5時間反応させた。

【0054】反応終了後、反応生成物を塩化メチレン1リットルで希釈し、ついで、水1.5リットルで2回、0.01規定濃度の塩酸1リットルで1回、さらに水1リットルで2回の順で洗浄した後、有機層をメタノール中に投入し、析出した固体を濾過し、乾燥して、ポリカーボネート-シロキサン共重合体を得た。上記で得られたポリカーボネート-シロキサン共重合体につき、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/デシリットルの溶液の20℃で測定(以下の実施例も同一条件において測定)した還元粘度〔 $\eta_{sp}/c$ 〕は、0.42デシリットル/gであった。還元粘度の測定は、離合社製の自動粘度測定装置VMR-042を用い、自動粘度用ウッペローデ改良型粘度計(RM型)で測定した。また、このポリカーボネート-シロキサン共重合樹脂について測定した<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにおいては、0ppmにジメチルシロキサン構造単位に基づく吸収ピークが認められ、また1.7ppmに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのイソプロピリデン基に基づく吸収ピークが認められ、これらの強度比より、〔a〕2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来する繰返し単位と、〔b〕上記シリコン化合物の残基に由来する繰返し単位との共重合組成を算出した結果、

〔a〕:〔b〕=0.87:0.13であった。したがって、この重合体は、下記化学構造を有するポリカーボネート-シロキサン共重合樹脂であるものと認められた。

【0055】

## 【化14】

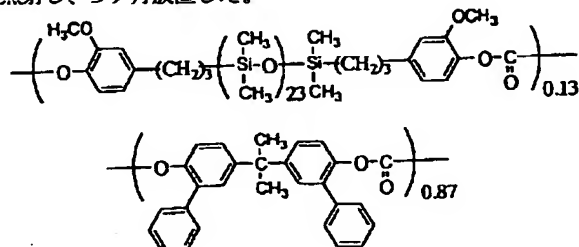


## 【0056】(2) 積層体の製造

積層材として、一辺の長さが400mmの正方形で厚みが3mmのガラス板と、一辺の長さが400mmの正方形で厚みが5mmのポリカーボネート樹脂〔原料；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン：粘度平均分子量；30,000〕板を用い、これらガラス板とポリカーボネート樹脂板の間に、上記(1)で得られたポリカーボネート-シロキサン系共重合体の厚さ1mmのシートを挟み込んでプレス成形した。ここでの成形時の温度は150℃、圧力は10kgf/cm<sup>2</sup>(G)、保持時間は5分間とした。ついで、1torrの減圧下、120℃において、15分間熱処理をすることにより、ガラス層/ポリカーボネート-シロキサン系共重合体からなる中間層/ポリカーボネート樹脂層の構成からなる積層体を得た。

## (3) 積層体の評価

耐候性を評価するため、上記(2)で得られた積層体を、温度50℃、湿度80%に設定された恒温室内に載置し、その上方から紫外線を照射し、3ヶ月放置した。\*



## 【0061】(2) 積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートに代えて、上記(1)で得られたポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

## (3) 積層体の評価

上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

## 【0062】〔実施例3〕

(1) ポリカーボネート-シロキサン系共重合体の製造  
実施例1の(1)において用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン87gをオリゴマー製造時に、また9, 9-ビス(4-ヒドロキシ

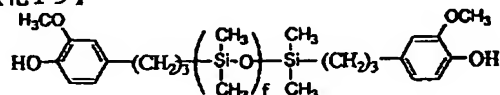
\*そして、その照射前後の積層体の外観および黄色度の変化を観測した。この黄色度は、JIS K-7103に従い、カラーメーターSM-3〔スガ試験機社製〕を用い、かつ透過法によって測定をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

## 【0057】〔実施例2〕

(1) ポリカーボネート-シロキサン系共重合体の製造  
実施例1の(1)において用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを、オリゴマー製造時に124g、重合時に9.9g用い、かつシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物として、下記

## 【0058】

## 【化15】



【0059】〔式中、fは23である。〕で表されるシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記の式で表されるポリカーボネート-シロキサン系共重合体を得た。

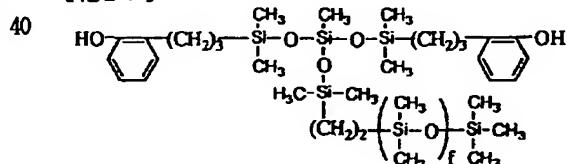
## 【0060】

## 【化16】

※-3-メチルフェニル)フルオレン9.8gを重合時に用い、かつシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物として、下記、

## 【0063】

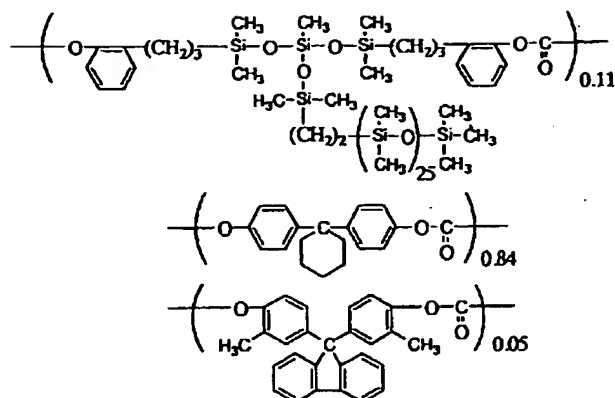
## 【化17】



【0064】〔式中、fは25である。〕で表されるシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記の式で表されるポリカーボネート-シロキサン系共重合体を得た。

## 【0065】

【化18】



### 【0066】(2) 積層体の製造

実施例１の（２）において用いたポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートに代えて、上記（１）で得られたポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例１の（２）と同様にして、積層体を得た。

### (3) 積層体の評価

上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

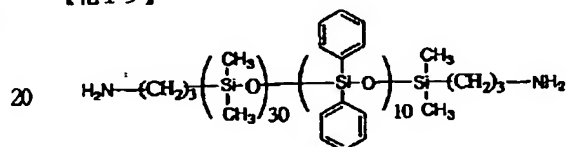
【0067】〔实施例4〕

(1) ポリカーボネート-シロキサン系共重合体の製造  
実施例1の(1)において用いた2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン90gをオリゴマー製造時に、また4, 4'-ビフェノール\*

\* 4. 8 gを重合時に用い、かつシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物として、下記、

【0068】

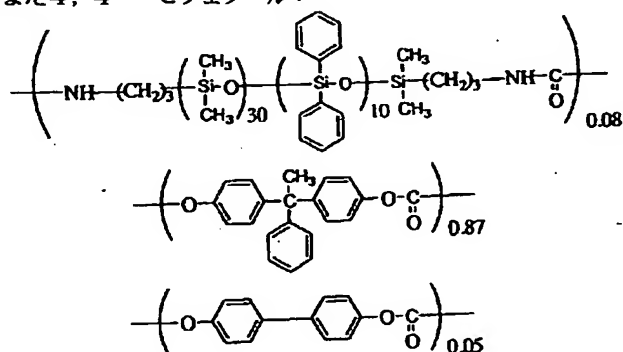
【化19】



【0069】で表されるシロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記の式で表されるポリカーボネート-シロキサン系共重合体を得た。

**【0070】**

## 【化20】



### 【0071】(2) 積層体の製造

実施例１の（２）において用いたポリカーボネート－シロキサン系共重合体のシートに代えて、上記（１）で得られたポリカーボネート－シロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例１の（２）と同様にして、積層体を得た。

### (3) 積層体の評価

上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの※50

※評価結果を第1表に示す。

【0072】〔实施例5〕

(1) 積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを原料とし、粘度平均分子量が30, 000であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

## (2) 積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

## 【0073】〔実施例6〕

## (1) 積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、3, 3, 5-トリメチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンを原料とし、粘度平均分子量が30, 000であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、

## (2) 積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

## 【0074】〔実施例7〕

## (1) 積層体の製造

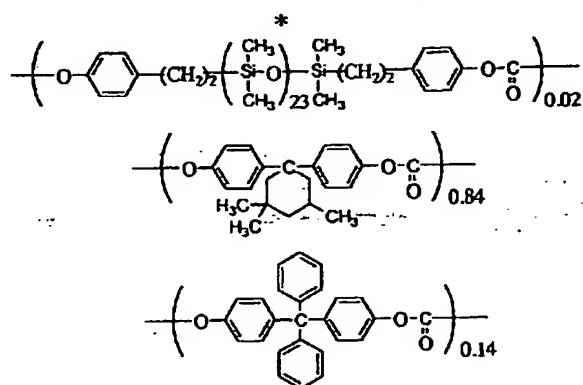
実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンと、1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを、前者と後者のモル比=1:1の混合物を原料とし、粘度平均分子量が30, 000であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

## (2) 積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

## 【0075】〔実施例8〕

## (1) 積層体の製造



## 【0080】(2) 積層体の製造

実施例1の(2)において用いたポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートに代えて、上記(1)で得られたポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートを用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

## (3) 積層体の評価

\* 実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板に代えて、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルを、前者と後者のモル比=0.85:0.15の混合物を原料とし、粘度平均分子量が30, 000であるポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用いた他は、実施例1の(2)と同様にして、積層体を得た。

## (2) 積層体の評価

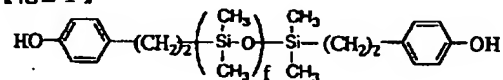
上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

## 【0076】〔実施例9〕

(1) ポリカーボネート-シロキサン系共重合体の製造  
実施例1の(1)において用いた2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに代えて、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン101gをオリゴマー製造時に用い、またビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン9.2gを重合時に用い、シロキサン構造を有するジヒドロキシ化合物として、下記、

## 【0077】

## 【化21】



【0078】〔式中のfは、23である〕で表されるジヒドロキシ化合物を用いた他は、実施例1の(1)と同様にして、下記の式で表されるポリカーボネート-シロキサン系共重合体を得た。

## 30 【0079】

## 【化22】

\* 上記(2)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

## 【0081】〔実施例10〕

## (1) 積層体の製造

積層材として、実施例1の(2)において用いたガラス板〔400×400×3mm〕を2枚用い、これら2枚



31

のガラス板の間に、実施例1の(1)で製造したポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートを挟み込んで構成した積層体を得た。この場合の積層成形条件は、実施例1の(2)と同様にした。

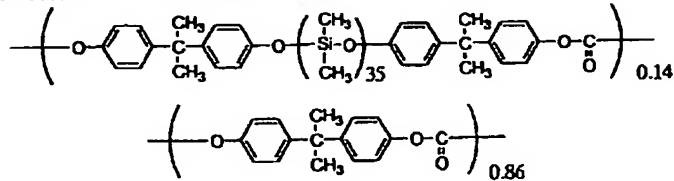
#### (2) 積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。ここでの評価結果を第1表に示す。

#### 【0082】〔実施例11〕

##### (1) 積層体の製造

積層材として、実施例1の(2)において用いたガラス板〔400×400×3mm〕2枚を表面材として用い、実施例1の(2)において用いたポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕1枚を中芯材として用い、これらガラス板とポリカーボネート樹脂板との接合面2ヶ所に、実施例1の(1)で製造したポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートを挟み込んで構\*



【0085】で表される化学構造を有し、かつ、その粘度平均分子量が17,000であるポリカーボネート-シロキサン系共重合体のシートを、挟み込んで構成した積層体を得た。

#### 【0086】(2) 積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。その評価結果を第1表に示す。

#### 【0087】

##### 【表1】

※

40

32

\*成した積層体を得た。この場合の積層成形条件は、実施例1の(2)と同様にした。

#### (2) 積層体の評価

上記(1)で得られた積層体につき、実施例1の(3)と同様にして、積層体の耐候性の評価をした。その評価結果を第1表に示す。

#### 【0083】〔比較例1〕

##### (1) 積層体の製造

積層材として、実施例1の(2)において用いたガラス板〔400×400×3mm〕と、ポリカーボネート樹脂板〔400×400×5mm〕を用い、これらガラス板とポリカーボネート樹脂板との間に、特開昭50-69182号公報に開示された方法にしたがって製造した下記、

#### 【0084】

##### 【化23】

第1表

実施例 (比較例)	耐候性試験前 の黄色度	耐候性試験後 の黄色度	耐候性試験後 の外観
1	3	5	変色なし
2	3	5	変色なし
3	4	7	変色なし
4	3	6	変色なし
5	3	5	変色なし
6	4	7	変色なし
7	3	5	変色なし
8	3	6	変色なし
9	3	8	変色なし
10	3	5	変色なし
11	3	6	変色なし
(I)	3	12	一部 接着部にクラックが発生

#### 【0088】

【発明の効果】本発明の積層体は、高い透明性と耐衝撃性を兼ね備えるとともに、長期間の環境暴露によっても劣化することのない優れた耐候性を有するものである。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AG00B AG00C AK45A AK45B  
AK45C AK52A AL01A BA02  
BA03 BA07 BA10B BA10C  
GB07 GB32 GB51 JK10 JL09  
JN01  
4J002 CG001 CK011 CP031 GF00  
4J029 AA09 AB07 AC02 AD01 AE03  
AE18 BB09A BB09B BB10A  
BB10B BE05A BE05B BG07X  
BG08X BG20X BH01 BH02  
BH04 DA10 DB07 DB10 DB13  
KB02  
4J034 SA06 SA08 SB04 SC04 SC06  
SC09 SD02 SD05